# Versuche zur Synthese von Verbindungen der Steroidreihe

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HEINZ WICKI
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.
1949

# Versuche zur Synthese von Verbindungen der Steroidreihe

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HEINZ WICKI

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1949

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 31. Mai 1949.

Prof. Dr. *Max Geiger-Huber*,
Dekan.

Herrn *Heinz Wicki* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 31. Mai 1949 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 31. Mai 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Versuche zur Synthese von Verbindungen der Steroidreihe*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXI, Fasciculus Sextus, 1948.

MEINEN LIEBEN ELTERN

## Versuche zur Synthese von Verbindungen der Steroidreihe.

Wir haben kürzlich[1]) die Herstellung des 1-Methyl-2-keto-5,8-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins (I) beschrieben. Diese Verbindung liess sich durch C-Methylierung des 5,8-Dimethoxy-2-tetralons (II) leicht gewinnen. Da uns aber die Herstellung grösserer Mengen letzterer Verbindung aus dem nur mühsam zugänglichen 1,4,6-Trimethoxy-naphtalin ungeeignet erschien, suchten wir nach einem direkteren Verfahren zur Herstellung des substituierten $\beta$-Tetralons II.

Dies gelang nun bequem, ausgehend von 1,4-Diketo-6-methoxy-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (III), welches, wie wir fanden,

[1]) *C. A. Grob & W. Jundt*, Helv. **31**, 1691 (1948).

leicht durch Diensynthese aus einem 2-Alkoxy-buta-1,3-dien und Benzochinon zugänglich ist. Die Herstellung von 2-Alkoxy-buta-1,3-dienen ist in letzter Zeit mehrfach beschrieben worden. *Dykstra*[1]) sowie *Norris* und Mitarbeiter[2]) stellten das 2-Methoxy-butadien durch thermische Zersetzung von 1,3,3-Trimethoxybutan her. Letztere Verbindung lässt sich leicht direkt durch katalytische Addition von Methanol an Monovinylacetylen erhalten[3]), sowie aus Vinylmethylketon[4]) bzw. β-Methoxy-äthyl-methylketon[1]). Weiter lassen sich 2-Alkoxy-butadiene nach *Petrow*[5]) durch Anlagerung von Estern der unterbromigen Säure an Butadien und nachfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff aus 1-Brom-2-alkoxy-3-buten gewinnen.

Das relativ beständige 2-Methoxy-butadien wurde mit Benzochinon in Petroläther in 58-proz. Ausbeute zu 1,4-Diketo-6-methoxy-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (III) vom Smp. 88—89° kondensiert. Wir hoffen, diese Ausbeute durch Wahl anderer Bedingungen noch verbessern zu können. Dieses Kondensationsprodukt III stellt eine bei neutraler Reaktion beständige Verbindung dar, wird aber durch Mineralsäuren und Alkalien schnell zum 1,4-Dioxy-6-methoxy-5,8-dihydronaphtalin (IV) isomerisiert, das eine sehr empfindliche Substanz darstellt und nie analysenrein erhalten werden konnte. Versuche, IV umzukrystallisieren, führten zu unlöslichen, schwarzen Produkten. In der Literatur sind mehrere solche Umlagerungen zu Hydrochinon beschrieben, welche, allerdings bei Fehlen einer Enoläthergruppe, nach Zusatz von Mineralsäure, evtl. unter Zusatz von $SnCl_2$, glatt verlaufen[6]).

Gut gelang jedoch die alkalische Umlagerung bei sofort anschliessender Methylierung mit Dimethylsulfat. Wird bei der Methylierung in Gegenwart von Natronlauge dafür gesorgt, dass die Reaktionslösung immer alkalisch bleibt, so wird ausschliesslich das 1,4,6-Trimethoxy-5,8-dihydro-naphtalin (V) in Ausbeuten bis zu 50% erhalten. Lässt man die Lösung während der Methylierung vorübergehend sauer werden, so wird neben Trimethoxyverbindung V auch das substituierte β-Tetralon II erhalten. Die reinsten Produkte in konstanter Ausbeute von 65% erhielten wir durch umlagernde Methylierung mit Dimethylsulfat in Äthanol oder Methanol in Gegenwart des entsprechenden Natriumalkoholats. Analog wurde auch der Di-methoxymethyläther VI erhalten. Die Verseifung des 1,4,6-Tri-

[1]) *H. B. Dykstra*, Am. Soc. **57**, 2255 (1935).

[2]) *R. O. Norris, J. J. Verbanc, G. F. Hennion*, Am. Soc. **60**, 1159 (1938).

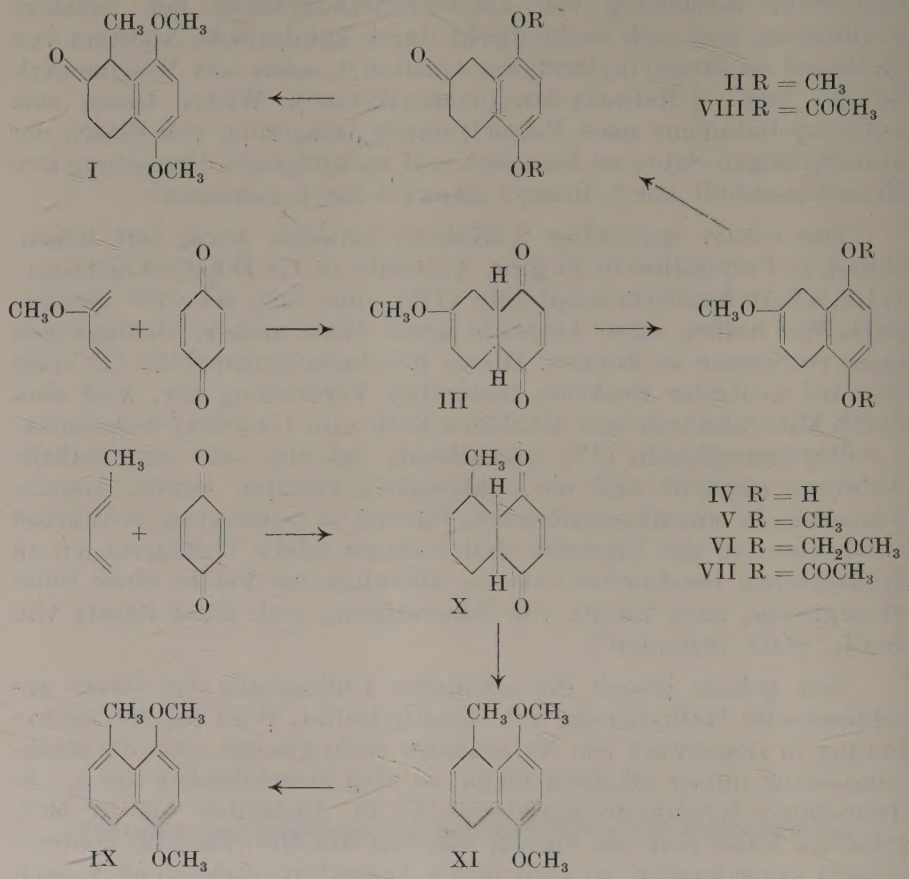
[3]) *D. B. Killian, G. F. Hennion* und *J. A. Nieuwland*, Am. Soc. **56**, 1786 (1934).

[4]) *H. S. Rothrock*, A. P. 2010, 828; C. **1936**, I, 1916.

[5]) *A. A. Petrow*, Ž. obšč. Chim. **8**, 208 (1938); C. 1939, I, 2957; siehe ferner Vorschrift bei *H. C. Holmes* und *K. M. Mann*, Am. Soc. **69**, 2000 (1947).

[6]) Z. B. *O. Diels* und *K. Alder*, Ber. **62**, 2337 (1929); *M. Tishler, L. F. Fieser* und *N. L. Wendler*, Am. Soc. **62**, 2866 (1940); *M. Tishler*, Am. Soc. **62**, 2861, 2866 (1940).

methoxy-5,8-dihydronaphtalins (V) zum $\beta$-Tetralon (II) erfolgt leicht mit verdünnter Salzsäure in nahezu quantitativer Ausbeute. Dieses 5,8-Dimethoxy-2-tetralon (II) vom Smp. 99—100° war mit der früher erhaltenen Verbindung[1]) identisch.




Auch die Herstellung des 1,4-Diacetoxy-6-methoxy-dihydronaphtalins (VII) gelingt gut, wenn III zuerst mit Na-Alkoholat umgelagert und das rohe IV acetyliert wird. Die so erhaltene krystalline Diacetoxyverbindung VII lässt sich leicht mit verdünnter Salzsäure zum 1,4-Diacetoxy-6-keto-tetrahydro-naphtalin (VIII) partiell verseifen.

Die C-Methylierung des 5,8-Dimethoxy-2-tetralons (II) erfolgte nach den früheren Angaben[1]). Wir nahmen damals an, dass dabei das 1-Methyl-2-keto-5,8-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin (I) entstanden sei und führten das Methylierungsprodukt durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* und Dehydrierung in ein öliges Naphtalinderivat

[1]) *C. A. Grob* und *W. Jundt*, loc. cit.

über, welchem wir die Konstitution des noch unbekannten 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalins (IX) zuschrieben. Die Verbindung lieferte ein Pikrat vom Smp. 167—168° und ein Trinitrobenzolat vom Smp. 176—178°.

Wir haben nun die Synthese von 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalin (IX) auf einem eindeutigen Weg durchgeführt. Benzochinon wurde mit 1-Methyl-butadien (Piperylen) in Eisessig bei 50° kondensiert und in 62-proz. Ausbeute ein Produkt mit der Bruttoformel $C_{11}H_{10}O_2$ vom Smp. 146—147° erhalten, welches 1,4-Diketo-5-methyl-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (X) darstellen dürfte. Dieselbe Kondensation ist von *Arbusow* und *Spektermann*[1]) beschrieben worden, welche die Reaktion in Nitrobenzol ausführten, wobei es ihnen gelang, nach sechsstündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 130—140° in 8-proz. Ausbeute ein Produkt vom Smp. 159—160° zu isolieren, dem sie ebenfalls die Formel X zuwiesen. Wir glauben nun, dass das von *Arbusow* erhaltene Kondensationsprodukt vom Smp. 159—160°, welches unter viel energischeren Bedingungen hergestellt wurde, ein Umwandlungsprodukt von X darstellt. Das 1,4-Diketo-5-methyl-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (X) haben wir wie üblich mit Natriumäthylat zum Hydrochinonderivat umgelagert und dieses mit Dimethylsulfat methyliert, wobei in guter Ausbeute ein Produkt entstand, welchem wir die Formel XI zuschreiben. Die Dehydrierung mit Chloranil in Xylol[2]) lieferte öliges 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalin (IX), welches im Molekularkolben bei ca. 100° und 0,05 mm destillierte. Die Verbindung lieferte ein Pikrat vom Smp. 166—168° und ein Trinitrobenzolat vom Smp. 177—179°. Beide erwiesen sich nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Pikrat und Trinitrobenzolat, welche aus dem früher hergestellten Naphtalinderivat[3]) erhalten wurden.

Wir danken der *CIBA*- und *Jacques-Brodtbeck-Sandreuter-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. *T. Reichstein* für sein stetes Interesse.

## Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze ± 2°.

1,3,3-Trimethoxybutan wurde nach *Killian* und Mitarbeiter[4]) aus Monovinylacetylen[5]) hergestellt. 2-Methoxy-buta-1,3-dien wurde aus 1,3,3-Trimethoxybutan nach *Norris* und Mitarbeiter[6]) erhalten.

---

[1]) *B. A. Arbusow* und *S. M. Spektermann*, Trans. Kirov's Inst. Chem. Technol. Kazan **8**, 21 (1940); C. **1942**, I, 481.

[2]) *R. J. Arnolds* und *C. J. Collins*, Am. Soc. **61**, 1407 (1939).

[3]) Siehe *C. A. Grob* und *W. Jundt*, Helv. **31**, 1691 (1948).

[4]) Loc. cit.

[5]) *H. Schmitz* und *H. J. Schuhmacher*, Z. El. Ch. **45**, 503 (1939).

[6]) Loc. cit.

1,4-Diketo-6-methoxy-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (III).

51 g frisch destilliertes 2-Methoxybutadien und 44 g durch Sublimation gereinigtes Benzochinon wurden mit 400 cm³ Petroläther (Sdp. 50—65°) während drei Tagen unter Rückfluss gekocht, wobei das Benzochinon allmählich grösstenteils in Lösung ging. Beim Erkalten der immer noch gelben Lösung krystallisierte das Kondensationsprodukt neben etwas unverändertem Benzochinon farblos aus. Nach dem Abnutschen wurde die Mutterlauge eingeengt, wobei weitere Mengen Kondensationsprodukt neben Benzochinon auskrystallisierten. Die vereinigten Krystallisate wurden fein zerrieben und in einer weiten Schale während 24 Stunden auf ca. 30° gehalten, wobei das Benzochinon absublimierte. Das so von Chinon befreite Kondensationsprodukt wurde, um wenig Chinhydron abzutrennen, in viel heissem Petroläther (Sdp. 50—65°) aufgenommen. Nach dem Erkalten krystallisierte ein beinah reines Produkt vom Smp. 88—89° in farblosen Rhomben aus. Aus der Mutterlauge der Kondensation liessen sich nach Eindampfen zur Trockne und Extraktion des Rückstandes mit Petroläther weitere Anteile nahezu reinen Kondensationsproduktes erhalten. Insgesamt wurden 45 g erhalten (58% bezogen auf Chinon). Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Petroläther. Zur Analyse wurde bei 0,01 mm und 70° sublimiert. Smp. 88—89°.

3,742 mg Substanz gaben 9,436 mg $CO_2$ und 2,145 mg $H_2O$
3,691 mg Substanz gaben 4,427 mg AgJ *(Zeisel)*

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,75 H 6,25 —$OCH_3$ 16,13%
Gef. „ 68,81 „ 6,35 „ 15,85%

Die Kondensation in Benzol bei 80° während 4 und 5 Stunden ergab eine Ausbeute von 26% bzw. 31%.

1,4,6-Trimethoxy-5,8-dihydronaphtalin (V).

a) Isomerisierung mit Natriumäthylat. 10 g Kondensationsprodukt III wurden in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Unter Durchleiten von Stickstoff (mit alkalischer Pyrogallollösung und konz. Schwefelsäure gereinigt) wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung von 5,4 g Natrium in 150 cm³ absolutem Alkohol zugetropft. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach 10 Minuten wurde unter Umschwenken 20 cm³ Dimethylsulfat zugetropft, wobei sich die Lösung aufhellte und Natriummethylsulfat ausfiel. Nach weiteren 20 Minuten wurde im reduzierten Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand zwischen 2-n. NaOH und Äther verteilt. Die dunkel gefärbte, wässerige Lösung wurde noch zweimal mit Äther extrahiert und die ätherischen Lösungen so lange mit 2-n. NaOH extrahiert, bis sich dieses nicht mehr färbte (4—5mal). Die Ätherlösungen wurden mit Wasser neutral gewaschen, vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Trimethoxy-dihydronaphtalin als rotes Öl. Im Hochvakuum (0,05 mm) gingen 7,5 g (65%) bei 127—130° als hellgelbes Öl über, welches nach einigen Tagen krystallisierte. Durch zweimaliges Umlösen aus Äther-Petroläther wurden Krystalle vom Smp. 80—82° erhalten. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

4,855 mg Subst. gaben 12,550 mg $CO_2$ und 3,128 mg $H_2O$

$C_{13}H_{16}O_3$ Ber. C 70,80 H 7,26%
Gef. „ 70,54 „ 7,21%

b) Isomerisierung mit 4-proz. NaOH. In einem Scheidetrichter wurden unter Stickstoff 4 g Kondensationsprodukt III in 125 cm³ 1-n. NaOH eingetragen, wobei es innert 10 Minuten unter Rotfärbung in Lösung ging. Dann wurden auf einmal 6 cm³ Dimethylsulfat zugegeben und 15 Minuten geschüttelt, wobei sich ein grünlicher Niederschlag abzuscheiden begann. Dann wurde die immer noch alkalische Lösung dreimal ausgeäthert, die Ätherlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei 125—132° und 0,1 mm gingen im Schwertkolben 2 g schwach gelblich gefärbtes Trimethoxy-dihydronaphtalin über, welches langsam durchkrystallisierte. Smp. 80—82°.

1,4-Di-methoxymethoxy-6-methoxy-5,8-dihydronaphtalin (VI).

400 mg Kondensationsprodukt III wurden in 1,5 cm³ Benzol gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre unter Schwenken zu trockenem Natriummethylat (aus 100 mg Natrium) getropft. Nach 5 Minuten wurden 350 mg Chlormethyläther, in 1 cm³ trockenem Benzol gelöst, unter Umschwenken zugetropft. Die ursprünglich grünliche Lösung wurde rot, wobei NaCl ausfiel. Nach zehnminutigem Stehen wurde mit etwas Benzol verdünnt und mit 1-n. NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde noch zweimal mit Benzol ausgezogen, dann alle Benzollösungen mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der vereinigten Benzollösungen über Natriumsulfat wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der ölige Rückstand im Molekularkolben bei 0,05 mm und 100—120° (Ölbad) destilliert. Das Produkt VI wurde in guter Ausbeute als rotes Öl erhalten.

4,271 mg Subst. gaben 10,075 mg $CO_2$ und 2,675 mg $H_2O$

$C_{15}H_{20}O_5$ Ber. C 64,28 H 7,14%
Gef. „ 64,35 „ 7,01%

1,4-Diacetoxy-6-methoxy-5,8-dihydronaphtalin (VII).

500 mg Kondensationsprodukt III wurden in 3 cm³ trockenem Benzol gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre zu trockenem Natriummethylat (aus 150 mg Natrium) unter Schwenken zugetropft. Nach fünfminutigem Stehen wurden unter Umschwenken 2 cm³ reines Acetanhydrid zugegeben, wobei sich das Gemisch erwärmte. Natriumacetat fiel aus, und nach 15 Minuten war der Kolbeninhalt nahezu fest geworden. Es wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt. Die wässerige Lösung wurde noch zweimal mit frischem Äther ausgezogen, die Ätherauszüge zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und lieferte 250 mg krystallisiertes Diacetat vom Smp. 123—125°. Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 0,04 mm und 100° (Ölbad) sublimiert.

4,734 mg Subst. gaben 11,351 mg $CO_2$ und 2,532 mg $H_2O$

$C_{15}H_{16}O_5$ Ber. C 65,22 H 5,80%
Gef. „ 65,43 „ 5,99%

5,8-Dimethoxy-2-tetralon (II).

2,5 g Trimethoxyprodukt V wurden in 23 cm³ Äthanol gelöst und tropfenweise mit 15 cm³ 2-n. HCl versetzt. Darauf wurde der Alkohol im Vakuum bei ca. 30° zum grössten Teil abdestilliert, wobei aus der wässerigen Lösung 2,3 g reines Keton vom Smp. 96—98° ausfielen, welches nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 99° schmolz.

Das Produkt war nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit der auf anderm Weg hergestellten Verbindung[1]).

5,8-Diacetoxy-2-tetralon (VIII).

Diese Verbindung wurde analog aus der Methoxyverbindung VII erhalten und schmolz roh bei 135—138°. Zur Analyse wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und bei 0,05 mm und 100° sublimiert. Die Substanz schmolz dann bei 139—140°.

2,949 mg Subst. gaben 6,927 mg $CO_2$ und 1,457 mg $H_2O$

$C_{14}H_{14}O_5$ Ber. C 64,11 H 5,35%
Gef. „ 64,10 „ 5,53%

[1]) *C. A. Grob* und *W. Jundt*, loc. cit.

### 1,4-Diketo-5-methyl-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphtalin (X).

2 g reines Piperylen[1]) (Sdp. 41—43°) und 1,5 g Benzochinon wurden in 2 cm³ Eisessig unter Zusatz von 1 Tropfen Anilin im Bombenrohr während 1½ Stunden auf 50° erwärmt, wobei sich die Lösung von Anfang an dunkel färbte. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in wenig Wasser gegossen und die Lösung nach Umschütteln von der braunen Reaktionsmasse abgetrennt. Letztere wurde in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein zähflüssiges, rotes Öl, welches im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 111—116° und 0,02 mm gingen 1,4 g eines zähen, roten Öles über, welches glasig erstarrte. Nach Anreiben mit einer Mischung von Äther-Petroläther 1:10 krystallisierte das Produkt vollständig durch. Nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther und Sublimation bei 100° und 0,02 mm schmolz die Verbindung bei 146—147°. Aus der verdünnten essigsauren Reaktionslösung schieden sich nach einigen Tagen noch 60 mg Kondensationsprodukt als feine, farblose Nadeln vom Smp. 144—148° aus.

4,035 mg Subst. gaben 11,052 mg $CO_2$ und 2,477 mg $H_2O$

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,01 H 6,81 %
Gef. „ 74,75 „ 6,87 %

### 1,4-Dimethoxy-5-methyl-dihydronaphtalin (XI).

Die Umlagerung von X mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure führten zu keinem einheitlichen Produkt. Gut gelang die Umlagerung in Natriummethylatlösung mit anschliessender Methylierung.

200 mg Kondensationsprodukt X wurden in 1 cm³ Methanol gelöst und die Luft durch Stickstoff verdrängt. Dann wurden 105 mg Natrium in 2 cm³ Methanol gelöst zugegeben. Nach 10 Minuten wurden 0,4 cm³ Dimethylsulfat zugetropft, wobei unter Erwärmung Na-Monomethylsulfat ausfiel. Nach zwanzigminutigem Stehen wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt. Die wässerige Lösung wurde noch zweimal mit Äther gewaschen und die Ätherlösungen nacheinander mit 2-n. NaOH und Wasser gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und lieferten nach Eindampfen 200 mg eines roten Öles, welches im Molekularkolben bei 0,04 mm und 60° (Ölbad) fast vollständig als farbloses, leichtflüssiges Öl destillierte. Dieses färbte sich an der Luft grün und löste sich in Äther mit dunkelblauer Farbe auf. Ein Teil dieses Öles wurde noch zweimal im Molekularkolben bei 0,03 mm und 50—60° Badtemperatur destilliert.

4,492 mg Subst. gaben 12,542 mg $CO_2$ und 3,190 mg $H_2O$

$C_{13}H_{16}O_2$ Ber. C 76,47 H 7,84%
Gef. „ 76,19 „ 7,95%

### 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalin (IX).

200 mg dieses Produktes wurden dehydriert, indem mit 250 mg Chloranil in 3 cm³ Xylol während 16 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde der Rückstand zwischen Äther und 2-n. NaOH verteilt. Die ätherische Lösung wurde weiter mit NaOH durchgeschüttelt bis die Auszüge farblos waren. Dann wurde mit 2-n. HCl extrahiert und zuletzt mit Wasser neutral gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand bei 0,05 mm und 80—120° (Ölbad) im Molekularkolben destilliert. Es gingen 100 mg eines rotgefärbten Öles über.

---

[1]) *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg*, B. **66**, 669 (1933).

Pikrat von IX.

30 mg dieses Produktes (IX) wurden in ein paar Tropfen Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 34 mg Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Es fiel augenblicklich ein braunes Pikrat vom Smp. 166—168° aus. Die Mischprobe mit dem auf anderem Wege hergestellten Produkt[1]) vom Smp. 167—168° ergab keine Depression.

Trinitrobenzolat von IX.

50 mg des dehydrierten Produktes und 50 mg Trinitrobenzol wurden in 1 $cm^3$ Alkohol gelöst und kurz aufgekocht. Beim Abkühlen fiel das Trinitrobenzolat in feinen, roten Nadeln aus. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol schmolzen diese bei 177—179°. Die Mischprobe mit dem auf anderm Wege hergestellten Produkt[1]) vom Smp. 176—178° ergab keine Depression.

Die Mikroanalysen wurden in unserm Mikrolabor (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

## Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von 5,8-Dimethoxy-2-tetralon, ausgehend von 2-Methoxy-butadien und Benzochinon, beschrieben. Ferner werden die Kondensation von 1-Methyl-butadien und Benzochinon und die Überführung des erhaltenen Kondensationsproduktes in 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalin beschrieben.

[1]) *C. A. Grob* und *W. Jundt*, loc. cit.

## Curriculum vitae.

Ich, *Heinz Wicki*, wurde am 15. März 1922 als Sohn des Technikers Albert Wicki von Basel und der Clara Wicki geb. Baumann in Riehen bei Basel geboren.

Ich durchlief die Basler Primarschulen, trat nach einem Jahr Realschule ins Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium über, wo ich im Frühjahr 1942 die Maturität bestand. Nach einem Volontariat von 4 Monaten in der Firma „Färberei & Appretur AG." in Zürich begann ich mein Chemiestudium im Herbst des gleichen Jahres an der Universität Basel. Im Winter 1944/45 bestand ich das anorganisch-chemische Vorexamen, im Herbst 1946 das Vorexamen in organischer Chemie. Als Nebenfächer belegte ich Physik, physikalische Chemie und Botanik und besuchte die zugehörigen Praktika.

Im Frühjahr 1947 begann ich an der organischen Abteilung der chemischen Anstalt, Vorsteher Prof. T. Reichstein, unter der Leitung von P.-D. Dr. C. A. Grob vorliegende Dissertation.

Im Laufe meiner Studien habe ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten besucht: Prof. T. Reichstein, Dr. C. A. Grob, Prof. H. Erlenmeyer, Prof. M. Geiger-Huber, Prof. P. Huber, Prof. W. Kuhn, Prof. P. Ruggli †, Prof. G. Senn, Prof. E. Schlittler, Prof. A. Portmann, Prof. J. Gantner, Dr. H. Mohler.

Allen diesen Herren, besonders aber meinem geschätzten Lehrer Dr. C. A. Grob möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen meinen herzlichen Dank aussprechen.